

# MEMORIA

## Mejora en la fotoluminiscencia de monocristales de perovskitas híbridas mediante exposición a vapores de halógeno

...

Improvement in photoluminescence of hybrid perovskite  
single crystals by exposure to halide vapors

David Tiede

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla -  
Universidad de Sevilla

supervisado por

Felipe GUTIERREZ MORA

Hernán MIGUEZ GARCIA

Juan GALISTEO LÓPEZ

26 de junio de 2018



# Índice

<b>1. Abstract</b>	<b>2</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>3</b>
2.1. Fundamento teórico . . . . .	5
2.2. Objetivos . . . . .	9
<b>3. Metodología</b>	<b>10</b>
3.1. Control del flujo de bromo . . . . .	10
3.2. Análisis de fotoluminiscencia, tiempo de vida e imágenes de emisión . . . .	13
3.3. Análisis de cambios espaciales en la PL . . . . .	15
3.4. Procesado de datos . . . . .	16
3.5. Microscopia electrónica de barrido . . . . .	17
<b>4. Resultados</b>	<b>18</b>
4.1. Caracterización en condiciones ambientales . . . . .	18
4.2. Estudios en presencia de bromo por difusión . . . . .	20
4.2.1. Dinámicas de activación . . . . .	21
4.2.2. Redistribución espacial de la activación . . . . .	25
4.2.3. Análisis espacial . . . . .	26
4.3. Estudios bajo flujo de aire . . . . .	27
<b>5. Discusión</b>	<b>32</b>
<b>6. Conclusión</b>	<b>35</b>
6.1. Trabajos futuros . . . . .	35
<b>A. Apéndice</b>	<b>39</b>

# 1. Abstract

In this work halide related defects in photoluminescent metal-halide perovskites, its influence on emission properties and possible means to improve its photoluminescence(PL) are investigated. In order to do so an optical study on photophysical mechanisms related to halide dynamics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  micron sized single crystals is presented and effects of halide vapor treatments are examined. In particular spacial and spectral activation dynamics are reported. Next halide vapor treatments are applied to single crystals wherein dramatic enhancements in PL are observed. To understand the origin of this increase, temporal and spacial resolved measurements are used. Finally an explanation for a penetration mechanism is proposed.



## 2. Introducción

La demanda creciente de energía de nuestro planeta y el agotamiento de fuentes de energía fósiles crean la necesidad de encontrar nuevas tecnologías para satisfacer esta demanda. Siendo el sol la fuente natural de energía más abundante, la tecnología fotovoltaica puede jugar un papel importante en la solución de este problema. No obstante, los dispositivos fotovoltaicos empleados actualmente tienen algunos inconvenientes, como el coste de fabricación o la existencia limitada de los materiales necesarios en la tierra. Por lo tanto, hay un interés creciente en nuevos materiales que permitan poder explotar mejor esta fuente de energía renovable [7].

Las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas son a día de hoy un material emergente de interés creciente por sus excelentes propiedades para dispositivos ópticos. Tras descubrirse en el año 1978[28], sus propiedades optoelectrónicas como emisores de luz fueron estudiadas en 1990[8, 13], pero no se le prestó especial atención hasta finales de los años 2000[17]. A partir de entonces empiezan a ser estudiados como materiales para aplicaciones fotovoltaicas. Una investigación multidisciplinaria de físicos, químicos y científicos de materiales se ha centrado en este material durante los diez últimos años con el resultado de obtener una eficiencia fotovoltaica comparable a la de los dispositivos de silicio[18]. Esta eficiencia se ha logrado en los últimos siete años y aunque se esperan pocos aumentos en la eficiencia, queda potencial para futuras mejoras, empleando por ejemplo dispositivos tándem[2]. Modificaciones en el espectro de emisión por intercambio de sus componentes, una fabricación sencilla que, al contrario que las células fotovoltaicas comerciales de silicio, no necesita mucha energía y barata tanto como la flexibilidad del material final son solo algunas de las ventajas técnicas de este material prometedor. Más precisamente desde un punto de vista optoelectrónico, las ventajas para aplicaciones fotovoltaicas consisten en la absorción eficiente en todo el espectro visible, su energía de enlace excitónica baja, las distancias de difusión de portadores elevadas (varias  $\mu\text{m}$ ) y las movilidades altas de portadores[7]. Más allá de estas propiedades extraordinarias para dispositivos fotovoltaicos, las perovskitas también muestran características interesantes desde el punto de vista de la emisión, como un gap electrónico sintonizable con la composición, eficiencias cuánticas elevadas (70 % para laminas y casi 100 % para nanopartículas [17]). Además se puede lograr una pureza espectral alta por su emisión espectralmente estrecha que es similar a puntos cuánticos inorgánicos y presenta una ganancia óptica dentro del estado del arte de materiales procesados en solución. Consecuentemente, este material también

es de gran interés para posibles aplicaciones en fotoemisión[15]. Sabiendo además que los materiales necesarios existen de manera abundante en la tierra, las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas tienen la posibilidad de revolucionar el mercado de dispositivos para emisión.

El uso comercial de las perovskitas todavía está limitado por inconvenientes importantes de este material como su baja estabilidad frente a iluminación o influencias ambientales. El hecho de que el plomo sea un componente tóxico para el humano y para el medio ambiente presenta otro desafío importante. Actualmente, los dispositivos más prometedores emplean estaño[24], aunque las eficiencias de esta composición alternativa son aún bajas. Sin embargo, investigaciones intensas y prometedoras están en proceso para subsanar estos inconvenientes.

Los éxitos en el aumento de la fotoluminiscencia(PL) de los primeros años han tenido un carácter empírico y el origen físico detrás de la PL de las perovskitas sigue sin comprenderse del todo. Sin embargo, la comprensión de los mecanismos fundamentales es imprescindible para poder implementar su uso de una manera sistemática. En este trabajo se han estudiado las limitaciones dadas por los defectos presentes en estas estructuras mediante medidas ópticas. Dado que las perovskitas en lamina de yodo se presentan en forma policristalina[22], su análisis se hace complicado ya que combinan defectos intrínsecos del material con defectos asociados a la presencia de fronteras de grano. Por lo tanto proponemos el estudio de las propiedades de emisión de monocristales individuales de bromo y nos centramos en el estudio del tipo de defecto más probable en estos materiales, que viene dado por la presencia de vacantes e intersticiales de halógeno ya que se comportan como conductores electrónicos e iónicos, siendo el halógeno el componente con mayor movilidad [16].

En particular se estudian los cambios bajo modificación de las perovskitas con un vapor de halógeno. Mientras varios estudios de tratamiento de post-fabricación han demostrado pasivaciones de estados de trampas en la superficie[1, 12, 21, 25, 32], un tratamiento con vapores de halógeno es prometedor para cambiar la estructura de defectos dentro de los cristales también. A partir de este estudio se espera poder obtener conclusiones generales para el tratamiento de estructuras de perovskitas con vapores de halógenos.

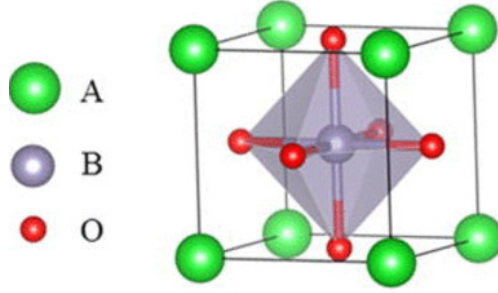


Figura 1: Esquema de una estructura perovskita. A representa los cationes orgánicos, B los cationes metálicos y O los aniones halógeno.[19]

## 2.1. Fundamento teórico

Las perovskitas examinadas son estructuras con la fórmula  $\text{MAPb-X}_3$ , donde el X puede ser ocupado por I, Br o Cl. En este trabajo se enfoca en el estudio de  $\text{MAPbBr}$ . Las cationes orgánicas formado por Metilamonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ , MA) se encuentran en las esquinas, las cationes metálicas (Pb) en el centro y los aniones halógeno en el centro de la cara de la celda unidad (figura 1).

Estudiamos estructuras de bromo, porque tienen una emisión característica en verde y presenta la mayor eficiencia cuántica de todas las perovskitas híbridas, lo cual las hace importantes para aplicaciones en emisión. Por otro lado, esperamos efectos similares en estructuras formadas por otros halógenos y este estudio se entiende como un estudio general de las propiedades de estas estructuras. Sin embargo, la estructura descrita en muchos casos es defectuosa, ya sea por el procedimiento de producción o debido a que se ha degradado por causas múltiples como efectos ambientales [11] o la degradación bajo iluminación. Los defectos intrínsecos en las estructuras pueden ser de distintos tipos relacionados con (i) vacantes en la red, (ii) intersticiales y (iii) defectos sustitucionales, donde un elemento se intercambia por otro[5]. Buin et al. ha demostrado teóricamente que los defectos asociados a los halógenos, aunque no son los más probables energéticamente, son los que introducen estados de defectos profundos en el gap electrónico del material y por tanto son más perjudiciales para la emisión[6]. Este hecho motiva un análisis más profundo de la influencia de los halógenos. A continuación se presentan fenómenos físicos esenciales para los resultados de este trabajo así como dos modelos empleados posteriormente en la discusión de los resultados.

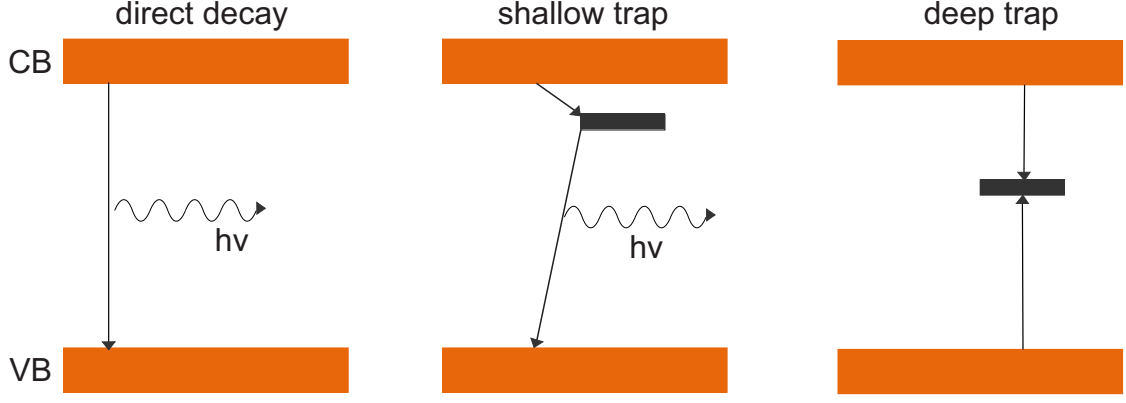


Figura 2: Ilustración de distintas transiciones radiativas y no radiativas mediante estados de trampa. Mientras que el decaimiento directo y vía trampas superficiales es radiativo, en el caso de trampas de defectos profundos la recombinación ocurre en el defecto y por tanto es no radiativo.

**Transiciones radiativas - non-radiativas** Los defectos mencionados anteriormente pueden dar lugar a dos tipos de estados de defectos de trampa. Las trampas superficiales, cerca de las bandas de conducción o de valencia (shallow traps), no afectan a la recombinación radiativa mientras que las trampas profundas, dentro de la banda prohibida del semiconductor (deep traps), introducen vías de recombinación no radiativas y resultan en la transformación de energía en calor. Así, estados de trampas pueden causar transiciones no radiativas (véase figura 2). Para una emisión eficaz es necesario ocupar o eliminar los estados de trampa o cambiar su posición de profunda a superficial. Estos estados de trampa pueden tener distintos orígenes cómo se ha discutido anteriormente. En el trabajo se estudia el efecto de los halógenos y su posible ocupación. En particular, Buin y col. calcularon por medio de la teoría del funcional de la densidad en [6] que las vacantes de bromo en  $\text{MAPbBr}_3$  introducen trampas profundas y por tanto empeoran la eficiencia de emisión de este tipo de perovskitas.

**Fotoluminiscencia con resolución temporal** Una medida importante para obtener información sobre el cociente de transiciones radiativas y no radiativas es el método de PL resuelta en tiempo (Time Resolved Photoluminescence - TRPL). En este método se mide el tiempo que tarda en decaer la PL después de una excitación pulsada inicial. Para ello se mide la separación temporal entre el pulso inicial que excita la muestra y un fotón emitido por la misma. En este caso, el número de los fotones recibidos se puede escribir con una característica exponencial:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}},$$

donde  $I_0$  es la intensidad en el instante  $t = 0$  (después de excitación) y  $\tau$  es el tiempo de vida. En el caso general, se puede escribir en función de tasas de decaimiento:

$$\tau = \frac{1}{k_{rad} + k_{no-rad}},$$

donde  $k_{rad}$  es la tasa de decaimiento radiativo y  $k_{no-rad}$  la tasa no radiativo. Siendo  $k_{rad}$  una constante intrínseco del material, no cambia cuando cambia la estructura de defectos dentro del material. De esta manera se puede obtener información sobre la densidad de defectos dentro de la estructura mediante la TRPL.

Para los emisores de perovskita en particular existen distintos modelos cinéticos que parten todos de las ecuaciones de continuidad dadas en [26] e intentan describir la dependencia del tiempo de vida. A partir de estas ecuaciones Hutter y col.[14] han desarrollado un modelo prometedor adaptado a MAPbX<sub>3</sub>. Describen el proceso de foto-excitación mediante tres conjuntos: la densidad de estados excitados, la densidad de huecos en exceso y la densidad de trampas electrónicas ocupadas. El modelo se esquematiza en la figura 3 y se puede describir mediante un sistema de ecuaciones diferenciales parciales:

$$\begin{aligned}\frac{dn_e}{dt} &= G_C - k_2 n_e (n_h + p_0) - k_T n_e (N_T - n_t) \\ \frac{dn_h}{dt} &= G_C - k_2 n_e (n_h + p_0) - k_R n_t (n_h + p_0) \\ \frac{dn_t}{dt} &= k_T n_e (N_T - n_t) - k_R n_t (n_h + p_0)\end{aligned}$$

donde  $G_C$  representa la tasa de foto-excitación,  $k_2$  la tasa de recombinación de  $e^-$  y  $h^+$ ,  $k_T$  la tasa de captura,  $k_R$  la tasa de recombinación no-radiativa de estados de trampas,  $N_T$  la densidad total de estados trampa y  $p_0$  los huecos presentes aún sin fotoexcitación. La presencia de huecos y no de electrones en la estructura se justifica con la estructura de bandas de MAPb<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> que favorece por su energía de Fermi por debajo de la mitad de la banda prohibida una conducción de huecos [33]. Además, se ha observado que los intersticiales de halógeno permiten la creación rápida de huecos, mientras que la liberación de electrones por halógenos requiere energéticamente una activación térmica [4]. En este modelo, la intensidad de fotones emitidos se puede describir con

$$I(t) = F_0 k_2 n_e(t) (n_h(t) + p_0),$$

donde  $F_0$  es un factor que depende de la estructura y las dimensiones de la muestra y

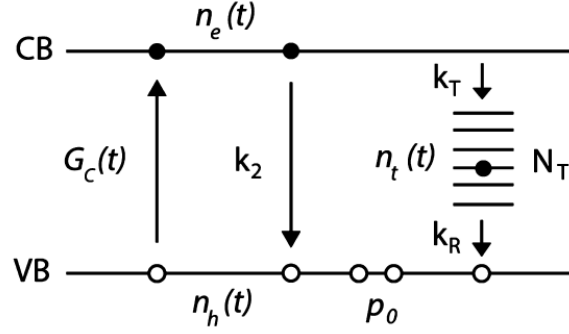


Figura 3: Modelo cinético de foto-excitación propuesto por Hutter y colg.[14].  $G_C$  representa la foto-excitación,  $k_2$  la tasa intrínseca de decaimiento radiativa,  $k_T$  la tasa de captura de portadores,  $k_R$  la tasa de recombinación no-radiativa de estados de trampas,  $N_T$  la densidad total de estados de trampa y  $p_0$  los huecos presentes aún sin foto-excitación

$n_e(t), n_h(t)$  las soluciones numéricas obtenidos del modelo cinético.

**Migración de iones** Como se ha mencionado anteriormente, las perovskitas híbridas de metal-haluro son conductores iónicos, siendo la especie más propensa a migrar los iones de halógeno[30]. Esta migración de iones es responsable de la formación/anihilación de defectos. En particular esta migración tiene diversos orígenes. (i) La presencia de un campo eléctrico externo, como en una celda solar. (ii) La iluminación externa [30]. Esto da lugar a una redistribución espacial de la PL al iluminar estos materiales, debido a la migración de iones que genera/anihila trampas [10, 22]. (iii) La presencia de una presión externa de vapor de halógeno [23] lo que ha permitido intercambiar un halógeno por otro simplemente exponiendo la perovskita a un vapor.

**Mecanismo de activación foto-inducido bajo oxígeno** Anaya y col. han propuesto recientemente un modelo que explica el origen de la activación de PL en ambientes de oxígeno [3]. En este mecanismo, una presencia abundante de vacantes e intersticiales de halógenos impide una emisión fuerte inicial. Después de iluminar se forma  $O_2^-$  en la superficie de los cristales por captura electrónica. La capa de  $O_2^-$  formada en la superficie crea un campo eléctrico que favorece la migración de aniones de halógeno hacia el interior, aniquilando vacantes.

Otra observación importante para este trabajo es el comportamiento de la PL en los bordes de las cristales de  $MAPbX_3$ . Tienen tendencia a mostrar una PL elevada en los bordes [10]. Siendo los bordes los límites de la estructura cristalina, los enlaces entre las moléculas no están todos ocupados y dan lugar a más defectos.

## 2.2. Objetivos

A partir de lo comentado en la introducción se puede presumir que una inyección de halógenos en las perovskitas posiblemente conlleve cambios positivos en su PL. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo consiste en analizar los efectos causados por un tratamiento de perovskitas  $\text{MAPbBr}_3$  con vapor de bromo y posiblemente así hallar procedimientos para mejorar las propiedades optoelectrónicas. Para hacerlo, es necesario desarrollar una configuración de medidas apropiada que permita establecer una relación entre el tratamiento con bromo y sus características ópticas, en especial la dinámica temporal de la PL, el tiempo de vida y el espectro de emisión. Un análisis de varios cristales de distintas configuraciones permitirá ampliar el conocimiento sobre la influencia de los halógenos. Por otro lado, se realizan distintos análisis estructurales de las perovskitas para poder asociar modificaciones en la estructura con cambios en las características ópticas. A partir de estos datos se espera poder dar una explicación más completa del papel de defectos y migración de halógenos en estructuras de perovskita híbrida orgánica-inorgánica.

Las estructuras de perovskita híbrida, siendo materiales procesados en solución, muestran características complejas que suelen variar entre distintos cristales examinados. El objetivo de este trabajo es por lo tanto no un estudio cuantitativo de los cambios en distintos parámetros estudiados, sino una observación cualitativa de las variaciones para intentar comprender mejor los efectos físicos que causan dichas variaciones.

### 3. Metodología

Los cristales se fabrican a partir de una solución coloidal que se prepara a partir de precursores en presencia de surfactantes y luego se deposita una gota de  $40\ \mu\text{l}$  en un cubre-objetos y se realiza un tratamiento térmico durante una hora a  $100\ ^\circ\text{C}$ . Las condiciones de fabricación se describen en [31]. Se obtienen cristales con un tamaño del orden de decenas de  $\mu\text{m}$  de lado. Las muestras fueron preparadas por el Dr. Mauricio E. Calvo del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSe).

#### 3.1. Control del flujo de bromo

Para lograr los objetivos descritos anteriormente, se han desarrollado distintos métodos. Las series de medidas se han ampliado y adaptado continuamente según los resultados obtenidos. Por lo tanto, el control de bromo y el desarrollo de un montaje experimental que permitiera exponer las muestras a una cantidad óptima de vapor de bromo ha sido una gran parte de este trabajo. Una exposición excesiva conlleva la degradación de la muestra por corrosión mientras que una cantidad demasiado pequeña resulta sólo en cambios apenas detectables. En total se han considerado cuatro montajes distintos basados en premisas diferentes hasta llegar al sistema óptimo para el tratamiento con bromo. Dichos montajes se presentan a continuación.

**Medidas preliminares** La primera medida se realizó depositando una gota de  $50\ \mu\text{l}$  de bromo líquido directamente al lado de los mono-cristales en una placa de Petri de plástico. En dos medidas similares se mostraban una vez una mejora de las propiedades ópticas, mientras que en la reproducción se observaba un empeoramiento de las mismas. Esta disminución en la emisión del cristal se debe a degradación por corrosión de una cantidad excesiva de bromo en el entorno de los cristales. En reacción a dicha corrosión y para poder controlar la cantidad de vapor se diseñó un montaje para reducir la cantidad total de bromo en el ambiente de la muestra.

**Montaje de llegada por difusión** Un montaje que permite una llegada de bromo a la muestra por difusión aparece representado en la figura 4. Así se espera reducir la concentración de bromo en el aire en contacto con los cristales. El bromo se inyectaba en un vial de vidrio y llegaba por difusión lentamente a la muestra. Todos los elementos de esta construcción se cerraban con *Parafilm* para asegurar una atmósfera controlada en la



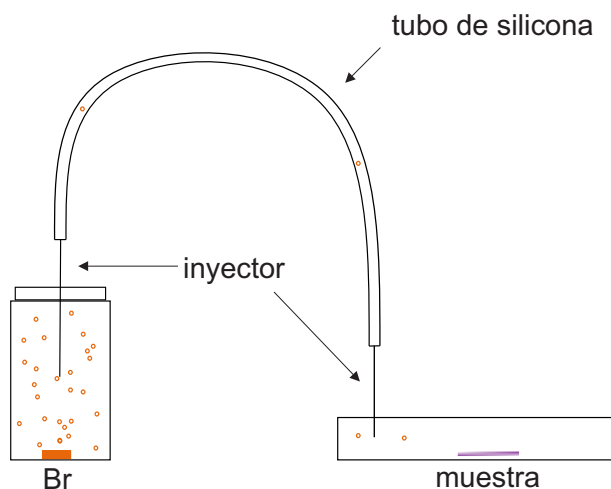


Figura 4: Esquema de una construcción permitiendo una llegada por difusión con un tubo de silicona de 25 cm.

cual sólo el bromo difundiese. Las medidas realizadas con este montaje han dado lugar a resultados inconsistentes que por un lado a veces mostraban una llegada de bromo y por otro se observaban medidas sin cambios debido a una ausencia de bromo. Como el bromo también corroe el material de los tubos para conectar los elementos de la construcción, es probable que se perdiera la mayoría del bromo en este proceso y por lo tanto no llegara. Un cambio de las inyectores originalmente metálicos (fácilmente atacados por el bromo) por otros de plástico tampoco mejoró el sistema.

**Montaje de llegada por difusión a altura elevada** Con el fin de poder reproducir los resultados en cada medida, se adaptó la construcción de control de bromo otra vez. La longitud del tubo usado se redujo a 12 cm y el vial conteniendo el bromo se colocó en una posición superior con respecto a la placa de Petri, sabiendo que, debido a la densidad del bromo, este es cinco veces más pesado que el aire y tiende a fluir hacia abajo. Además se añadieron salidas en el frasco y en la placa de Petri para permitir una compensación de presión en el sistema.

En esta configuración se han realizado las series de medias preliminares presentadas en apartado 4.2 de este trabajo.

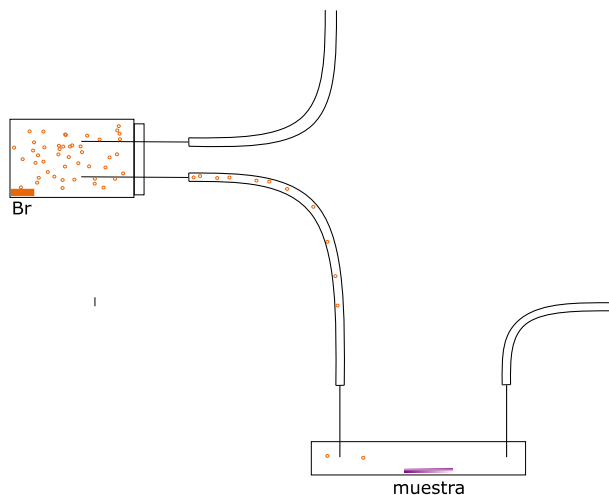


Figura 5: Esquema de la construcción usado para resultados preliminares con llegada por difusión y bajada en altura

**Montaje con flujo de gases** Tras el análisis de los resultados obtenidos con el montaje descrito anteriormente, hemos modificado el montaje una vez más cambiando la presunción para reducir el efecto de degradación. Así se espera observar efectos más drásticos. En vez de reducir la cantidad de bromo llegando a los cristales, hemos reducido el tiempo en el cual se encuentran en un ambiente de aire conteniendo bromo. Para obtenerlo, se instaló un sistema de flujo continuo de gases ambientales (aire seco) con posibilidad de doparlo con bromo mediante un recipiente de 500 ml intercambiable en el camino del flujo del gas ambiental. En este frasco se introducen 500  $\mu$ l de bromo líquido que da lugar a una atmósfera saturada de bromo en unos pocos segundos.

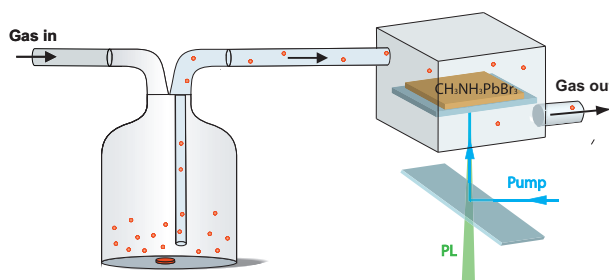


Figura 6: Esquema de la construcción final realizada para controlar el flujo del vapor de bromo mediante flujo de gas ambiental. El frasco se puede intercambiar por un frasco sin bromo líquido.

En todas medidas se utiliza un láser pulsado y que atraviesa por filtros de paso alto como fuente de luz para iluminar las muestras. A continuación se presentan los distintos procedimientos de análisis.

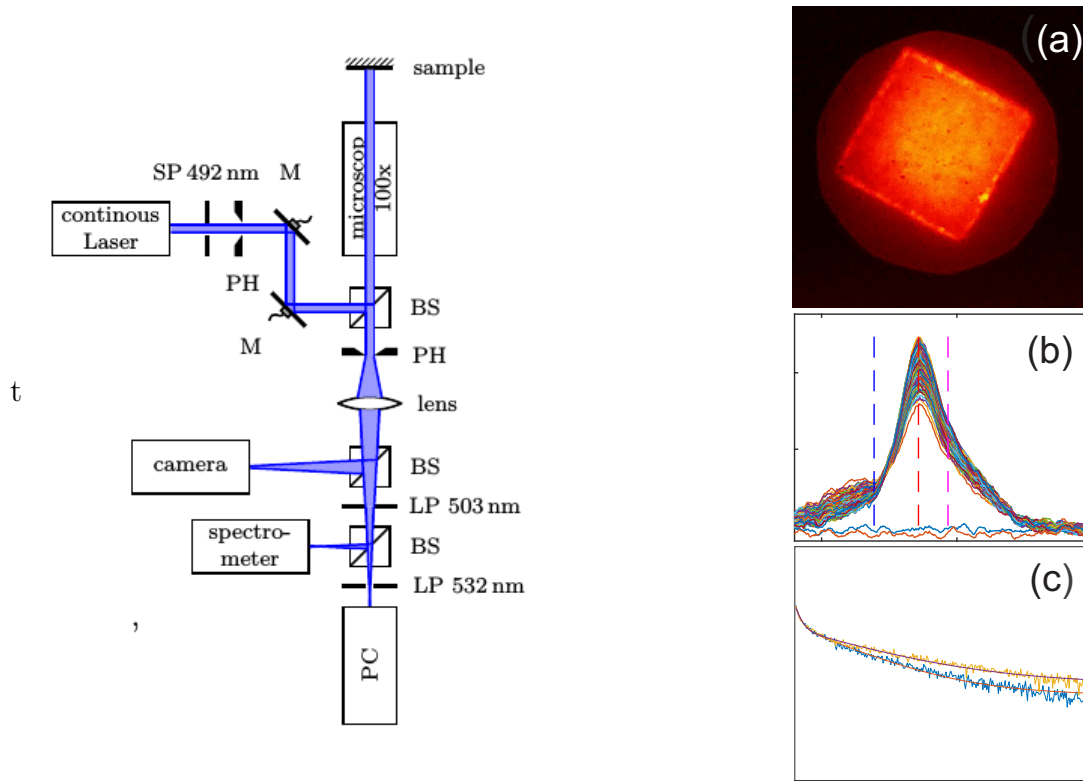


Figura 7: Esquema de la configuración de las medidas ópticas. Abreviaciones en el esquema: PH=pinhole, LP=filtro de paso alto, SP=filtro de paso bajo, BS=beamsplitter 50/50, PC=contador de fotones. A la derecha: Ilustraciones de las características obtenidas con los dispositivos de medida: (a) un vídeo de los imágenes de PL (b) el espectro de emisión (c) el tiempo de vida de la emisión

### 3.2. Análisis de fotoluminiscencia, tiempo de vida e imágenes de emisión

Debido a la ligera variación que presentan los cristales fabricados en solución, es fundamental poder llevar a cabo todas las caracterizaciones ópticas sobre el mismo cristal para poder compararlas. Asimismo, puesto que la respuesta óptica varía durante el tiempo de medida, como se mencionó anteriormente, es importante llevar a cabo todas las medidas de forma simultánea. Por lo tanto es importante obtener distintas características de un mismo cubo en el mismo tiempo. Con este objetivo, se ha diseñado y desarrollado el montaje esquematizado en la figura 7 durante el periodo de realización de esta investigación a partir de un microscopio óptico invertido. La figura 7 representa un esquema simplificado. Para ajustar y enfocar el haz se han utilizado distintas lentes y espejos a lo largo de la trayectoria. Este montaje permite medir el espectro, el tiempo de vida y con la cámara la distribución espacial de la intensidad al mismo tiempo.<sup>1</sup> Al llegar el haz

<sup>1</sup>Algunos resultados presentados en este trabajo se han realizado con una montaje con sólo un canal de medida, el esquema representa la última versión del montaje.

láser a la muestra, debido a transiciones radiativas, se produce un haz de emisión que se comparte con el uso de beamsplitters en los distintos equipos de medida. Este haz está filtrado por varios filtros según el tipo de medida. A continuación se explican las distintas medidas.

**Microscopia** Se ha utilizado un microscopio invertido de *Leica* modelo *DMI-3000-M* con un objetivo *PL-FLUOTAR L* con un factor de zoom de 100x y una apertura numérica de  $AN = 0,75$ . Para enfocar el microscopio y determinar la ubicación de distintos cristales en la muestra se utiliza una fuente de luz blanca en configuración de reflexión con el objetivo de no degradar la muestra con iluminación. De la misma manera, se coloca un segundo pinhole en la salida para asegurarse de solo medir la luz proveniente de la zona examinada.

**Filtrado del haz láser** La microscopia de PL es la herramienta principal para obtener los resultados de este trabajo. Las muestras observadas con la microscopia se iluminan con un láser de gran anchura espectral (400-1100 nm) filtrado por un filtro de paso bajo de 468 nm para poder diferenciar el espectro de emisión y de excitación. El láser empleado es un láser de super-continuo pulsado (*Fianium SC400*) con una repetición de 10 MHz y pulsos de 900 ps de duración. El haz de emisión está filtrado por un filtro de paso alto de 503 nm, siendo más alta que el filtro del haz del láser. Se eligen estos valores sabiendo que la PL de las perovskitas se espera en el rango de  $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 720 \text{ nm}$  [15] y en el caso de  $\text{MAPbBr}_3$  en un rango de  $520 \text{ nm} \leq \lambda \leq 560 \text{ nm}$ . De esta manera, la luz del láser reflejada está filtrada por los filtros usados. La intensidad del láser se controla con el programa de regulación del láser y se adapta según , la muestra para no degradarla más de lo imprescindible. La potencia promedio empleado es de 0,03-0,05 mW.

**Medida de fotoluminiscencia con resolución espacial** La distribución espacial de la PL se obtiene tomando una serie de fotos con una camera tipo EMCCD (*Luca de Andor*). La camera está ubicada en el foco de la lente para tomar la imagen de salida del microscopio y el haz que llega a la cámara está filtrado por un filtro de 503 nm para eliminar reflexiones de la señal de excitación. Las fotos se graban con el programa *Andor SOLIS* que permite acumular la intensidad durante un tiempo de adquisición y repetir la medida. Para estas medidas se ha aplicado un tiempo de adquisición de 500 ms y una frecuencia de repetición de  $1 \frac{\text{frame}}{\text{s}}$ . Un vídeo de estas imágenes permite observar la

dinámica de PL en el cristal examinado con resolución espacial.

**Medida del espectro de la PL** El espectro se toma con un espectrómetro (USB-2000 de *OceanOptics*) acoplado con una fibra y el programa *SpectraSuite*. La luz que llega al espectrómetro está filtrada por un filtro de paso alto de 503 nm para asegurar que la señal de excitación es bloqueada. El espectro se mide durante un tiempo de integración que varía según la intensidad de la emisión entre 250-500 ms. De la misma manera que en la medida de la resolución espacial se mide el espectro regularmente en un intervalo de al menos cada segundo, en algunas series con una frecuencia de medida aún más elevada.

**Medida de decaimiento de la PL** Un parámetro de la calidad de la emisión es el tiempo de vida de la PL (Time-Resolved Photoluminescence -TRPL) que da información sobre la razón entre transiciones radiativas y no radiativas. Por tanto aclara cuanta recombinación directa de banda-banda frente a procesos no radiativos como recombinaciones en las trampas existe. Para medirla se usa un contador de fotones individuales. Dicho aparato obtiene la señal de referencia del láser y la compara con el tiempo que necesitan los fotones emitidos para llegar al dispositivo (Time Correlated Single Photon Counting - TCSPC). Se usa otro filtro de paso alto para sólo obtener una señal de emisión de la sección menos energética del espectro de emisión. Obtenemos una señal de  $\lambda$  superior a  $\approx 545$  nm.

**Series de medida** Para poder medir la dinámica de PL al cambiar a la atmósfera de una manera adecuada se ha desarrollado una serie de medidas que se empleó en los estudios de llegada del bromo por difusión (4.1). Siendo la PL una variable que se activa y desactiva con iluminación, se han medido las características presentadas anteriormente durante intervalos de 120 s o 90 s dependiendo del cristal. Después de esta activación los cristales se han podido recuperar durante 10 min y se repitió una medida bajo iluminación. Así esperamos poder ver transformaciones dinámicas para entender mejor el proceso detrás de los cambios.

### 3.3. Análisis de cambios espaciales en la PL

En publicaciones anteriores se ha reportado una distribución heterogénea de PL en cristales y se proponía una explicación debido a una distribución heterogénea de halógenos en el cristal. Como se espera poder modificar las cantidades de halógenos en este proyecto

con un análisis de alta resolución espacial, se esperan resultados orientadores. Por lo tanto se realizan medidas con el montaje de control del bromo en un microscopio confocal de escaneado de láser( laser scanning confocal microscopy -LSCM). De esta manera se obtienen imágenes de alta resolución espacial con resolución espectral en cada punto. En este análisis confocal sólo se comparan las estructuras tratados con las estructuras iniciales, siendo más difícil implementar una medida con dinámica dependiente del tiempo. Además los cambios esperados se dan en un rango pequeño de las longitudes de onda que dificulta una medida temporal.

### 3.4. Procesado de datos

Como el objetivo de este trabajo es entender los mecanismos principales de fotoactivaciones bajo la influencia de bromo y los valores pueden variar según el cristal analizado, se desprecia el tratamiento de errores de tal forma que solo se obtienen tendencias cualitativas sin alta precisión cuantitativa. Los datos obtenidos en las distintas medidas se procesan con códigos y representaciones gráficas de *Matlab*. Se han implementado distintos algoritmos de ajustes para obtener parámetros de valor informativo. Dos códigos son más complejos y se explican a continuación.

**Cambios del coeficiente de activación** Como se mencionó anteriormente la PL de las perovskitas presentan una activación al ser iluminadas debido al efecto de la iluminación en presencia de oxígeno, la cual se caracteriza por un coeficiente de activación. Este coeficiente se analiza de dos maneras distintos. (i) A partir de los espectros del cristal completo en función del tiempo de iluminación se extrae el valor máximo de cada espectro. Estos valores se ajustan a una función exponencial de la forma  $I = I_{sat}e^{-\frac{t}{\tau_a}}$  para obtener un coeficiente de activación  $\tau_a$  y la intensidad de saturación  $I_{sat}$ . (ii) A partir de los vídeos obtenidos de las imágenes de PL se extrae la intensidad de cada punto de medida. Estas capturas se convierten en una mapa de valores de intensidad. Para equilibrar ruido en la conversión se suma la intensidad de algunos píxeles. Estas sumas se hacen en cada imagen y se ajustan a la misma función exponencial para hallar  $\tau_a$ . Este valor se representa en una mapa para obtener una distribución espacial de activación en el cristal.

**Cambios espectrales** Los datos obtenidos en el LSCM se obtienen en imágenes de intensidad para cada longitud de onda. De cada imagen se extrae el valor de un punto ampliando para reducir el ruido. Estos valores se ajustan a una distribución gaussiana.

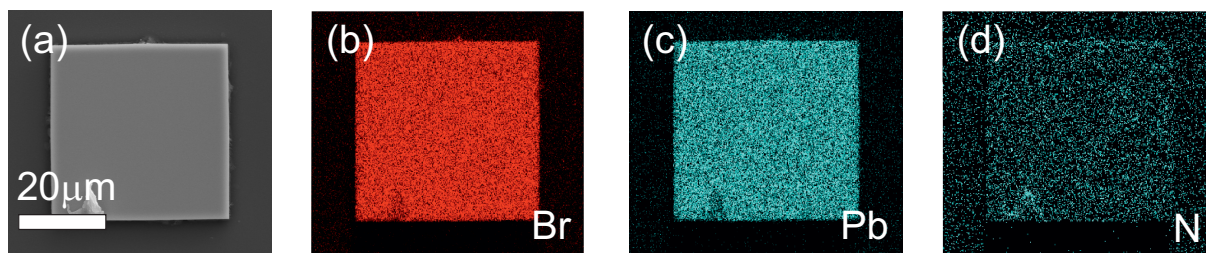


Figura 8: Imagen de SEM un cristal de MAPbBr (a) con mapas de EDS para (b) bromo, (c) plomo y (d) nitrógeno. El nitrógeno es representativo por la metilamina.

El valor de posición espectral del máximo se extrae. Estas posiciones de cada punto se representan en una mapa para obtener una imagen espacial de la distribución espectral.

### 3.5. Microscopía electrónica de barrido

La Microscopía electrónica de barrido (SEM - Scanning Electron Microscopy) permite obtener un imagen de alta resolución de los cristales. Mediante espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) se halla información sobre la composición de los cristales. En este trabajo se usan estos métodos para obtener la composición relativa de las muestras para comprobar que los cristales analizadas corresponden a estructuras de perovskita con sus relaciones de componentes. Mediante EDX se puede obtener un mapa de la distribución de los distintos elementos que componen la perovskita que nos indica que, dentro de la sensibilidad de la técnica, están distribuidos de forma homogénea (figura 8). Además el software de análisis del equipo nos permite obtener el ratio entre los elementos más pesados, obteniendo el valor esperado para las muestras  $Pb/Br = 1,15$ . El equipo de medida es un microscopio *Auriga* de *Zeiss* y fue operado por un técnico en el CITIUS (Centro de Investigación Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla).

## 4. Resultados

Para poder analizar los cambios causados por el bromo, en primer lugar es conveniente examinar la dinámica de la emisión sin influencia del mismo. Este estudio permite diferenciar entre mecanismos originados por el vapor de bromo y mecanismos motivados por iluminación, efectos ambientales u otras razones. Además, permite un conocimiento más profundo del origen de fotoluminiscencia. Una vez realizada esta caracterización, estudiaremos los efectos bajo una llegada lenta en concentración baja de bromo a las muestras y bajo un flujo intenso de corta duración.

### 4.1. Caracterización en condiciones ambientales

En varios estudios precedentes se ha mostrado que la emisión de las perovskitas híbridas muestran una dinámica de activación bajo iluminación rápida (en orden de minutos) dependiendo de la intensidad de iluminación[3, 9, 10, 27]. Esta activación es seguida por una desactivación más lenta. En condiciones de iluminación baja, esta desactivación se ralentiza y permite obtener una emisión aproximadamente constante en tiempos cortos. Los mecanismos de origen de activación y desactivación son discutidos. Mientras que la activación se debe a una redistribución de halógenos que elimina pares de vacantes/intersticiales, la desactivación es originada por la degradación del material. Como esperamos efectos de mejora bajo el tratamiento con bromo, focalizamos en la dinámica de activación y despreciamos estudios de estabilidad de PL.

Se analizan activaciones de iluminando con luz de una longitud de onda de 420-468 nm y con una intensidad de 0,03 mW hasta que se muestra una estabilización en la intensidad de PL<sup>2</sup>. Para nuestra intensidad de iluminación encontramos tiempos de activación de PL inferior a 120 s. Consecuentemente se analizan primero la activación durante 120 s y se comparan más adelante con las activaciones afectados por bromo.

En cuanto a la activación de un cristal entero sin vapor de bromo, se miden los espectros en un intervalo de 500 ms durante 120 s. En la figura 9a se demuestra que el espectro del cristal no sólo presenta la emisión esperada de 537 nm por este tipo de perovskita [29], sino que, además, se muestran emisiones en rangos más azul y más rojo.

---

<sup>2</sup>Debido a las fluctuaciones en la señal del láser usado y pérdidas en el camino óptico, la intensidad varía en cada medida.



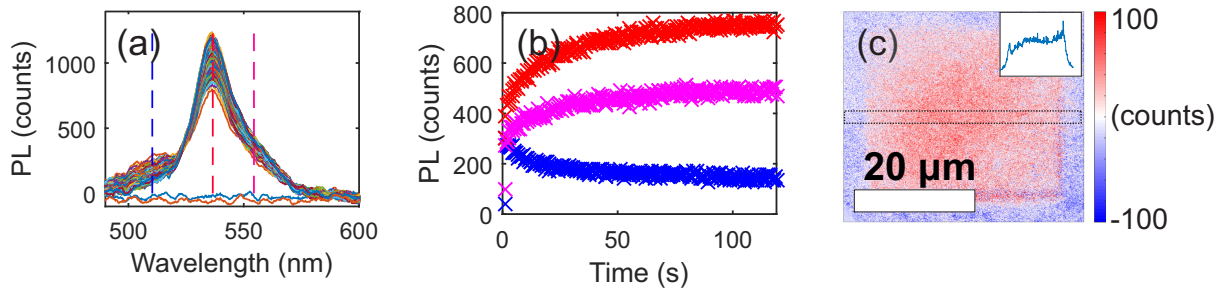


Figura 9: Características de una activación por iluminación de 120 s de un cubo sin inyección de bromo. (a) espectros de emisión medidos cada 500 ms. (b) Intensidad de longitudes de onda especificadas en (a). (c) Diferencia de intensidad de la emisión final e inicial con sección de la intensidad por el centro del cubo

**Análisis del espectro de emisión** El espectro de PL muestra la existencia de tres componentes distintos (figura 9a). Por una parte, se puede observar el espectro esperado de la  $\text{MAPbBr}_3$  como una distribución gaussiana centrada en 537 nm. Por otra parte, se observa aún cierta intensidad en la zona de enrojecimiento y también cierta intensidad tendiendo a la zona de azulado.

La parte más roja se puede asociar a una emisión que proviene del interior de los cristales. Durante la salida del cristal, la emisión sufre reabsorción [29]. De tal manera, fotones de mayor energía tienen más probabilidad de ser reabsorbidos por el cristal y por tanto el espectro presenta una componente más roja.

La amplitud y la emisión de la parte azul experimentan una fuerte variación según el cristal examinado. Por lo tanto, relacionamos la parte azul con una emisión que proviene de sub-productos de la reacción. Esto viene corroborado por el hecho de que la emisión desaparece bajo iluminación, donde un movimiento de los componentes es más fácil. En 4.2.3 estudiaremos este fenómeno de una forma más detallada.

**Dinámica de activación** En la figura 9b vemos la evolución de la intensidad de las distintas componentes del espectro durante 120 s de iluminación. Las componentes asociadas a la emisión de la estructura de perovskita muestran una activación mientras que la parte más azul del espectro disminuye. La forma de las curvas de activación muestran un aumento exponencial hasta un valor límite, lo que sugiere un mecanismo de saturación. Dicha activación puede ser asociada a una lenta desactivación de los estados de trampa no radiativos en la estructura de bandas de los cristales [26]. Recientemente se ha publicado un mecanismo enfatizando el papel del oxígeno en el proceso de activación de PL. En dicho mecanismo, halógenos intersticiales se desactivan mediante oxidación en presencia

de oxígeno[20]. Así la distribución de trampas cambia por una mayor cantidad de trampas localizadas cerca de los bordes de banda y que no contribuyen a la recombinación no radiativa. Además, bajo iluminación, el oxígeno puede formar una capa superficial cargada negativamente en la superficie de los cristales, capturando los electrones excitados por iluminación. Dicha capa crea un campo eléctrico negativo que favorece la migración de intersticiales de Bromo que acaban recombinándose con vacantes[3].

En contraposición, se observa una bajada de la componente de la emisión más azul. Por lo tanto se nota que los residuos que existen en los cubos son más inestables frente a la iluminación. Siendo la composición de estos residuos, es difícil dar una explicación exacta para este efecto de degradación. Se suponen estructuras ligeramente distintas a la de la perovskita que son más inestables o que se transforman en perovskita bajo iluminación. A parte de obtener un espectro más definido, una fabricación de estructuras con menos residuos es por tanto deseable.

Por último se ha grabado un vídeo de la activación en el cristal. Convirtiendo las capturas del vídeo con *Matlab* en un mapa de intensidad y haciendo la resta de la última captura y la primera captura del vídeo se puede observar en la figura 9c, que la activación en el cristal es aproximadamente homogénea en el espacio. Aunque existe una emisión más fuerte en el borde de la estructura (véase perfil en figura 9c ), no aumenta el centro más que el borde, por tanto no se observa una homogeneización de la PL(comparar con figura A.1)).

## 4.2. Estudios en presencia de bromo por difusión

A continuación, estudiamos los cambios cualitativos en la emisión bajo la influencia de bromo, analizando la activación en el mismo cristal que en la sección anterior. Los cambios se pueden apreciar en figura 10. En la figura 10a vemos que el espectro se hace más estrecho y que la parte azul está menos definida. Comparando los valores a distintas longitudes de onda (cuadro 1),se constata que tanto la emisión proveniente del borde del cristal (537 nm) como la emisión originada en el centro (554 nm), muestran el mismo aumento (figura 10b). Esto sugiere que el bromo está actuando en la superficie y dentro del cristal de igual forma. Por otra parte, la emisión en el azul disminuye bajo la influencia de bromo. Asociamos esta reducción a un cambio de la estructura hacia una similar a la perovskita más pura. Aún así, como no conocemos el origen preciso de los residuos en emisión más azul, no se puede aclarar el proceso exacto detrás de esta modificación. Se

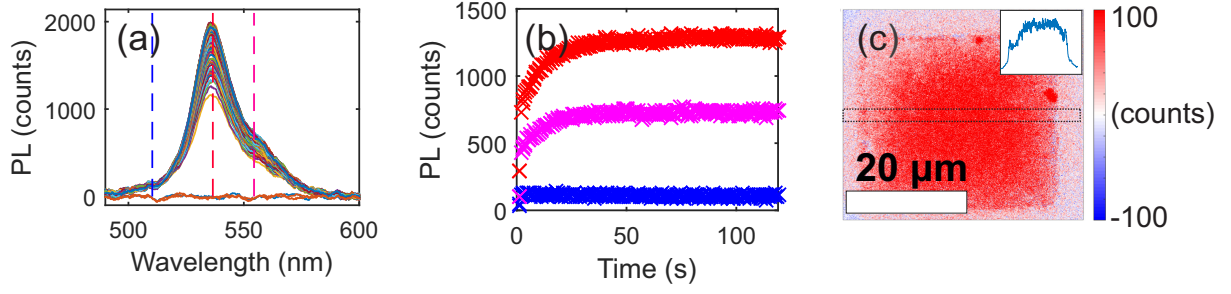


Figura 10: Características de una activación por iluminación de 120s de un cubo sin inyección de bromo. (a) espectros de emisión medidos cada 500 ms. (b) Intensidad de longitudes de onda especificadas en (a). (c) Diferencia de intensidad de la emisión final e inicial con sección de la intensidad por el centro del cubo

Cuadro 1: Comparación de valores máximos de emisión en distintas longitudes de onda en una activación en aire y en activación después de tratamiento con vapor de Bromo

Longitud de onda (nm)	519	537	559
$PL_{max}$ sin Bromo (cuentas)	296	1228	447
$PL_{max}$ con Bromo (cuentas)	167	1983	731
Cambio relativo	-46 %	61 %	63 %

puede apreciar que la mayor parte de la componente en azul ha desaparecido durante la activación inicial en ausencia de bromo.

En la figura 10c vemos cómo la activación ahora es más intensa en el centro que en el borde del cristal, lo que indica a una homogenización espacial de la emisión. Este efecto no se observó durante la activación sin bromo, lo que sugiere que el bromo está aumentando más la PL en regiones de baja emisión inicial (comparar con figura A.1).

#### 4.2.1. Dinámicas de activación

Una vez que hemos visto que la exposición breve a vapores de bromo tiene efectos positivos sobre la PL de los mono-cristales, estudiamos el tiempo de permanencia de dichos efectos. Para ello abrimos la placa de Petri donde se almacena la muestra y la ventilamos para eliminar los restos de vapor de bromo. A continuación, realizamos varios ciclos de activación similar al inicial, dejando períodos de 10 minutos de oscuridad entre ellos para prevenir la degradación por iluminación. Como la posición del pico principal no cambia notablemente, centramos ahora el análisis en dicha emisión y despreciamos cambios del espectro.

Para obtener una imagen completa de la dinámica de activación, combinamos las dos medidas que se presentan a continuación:

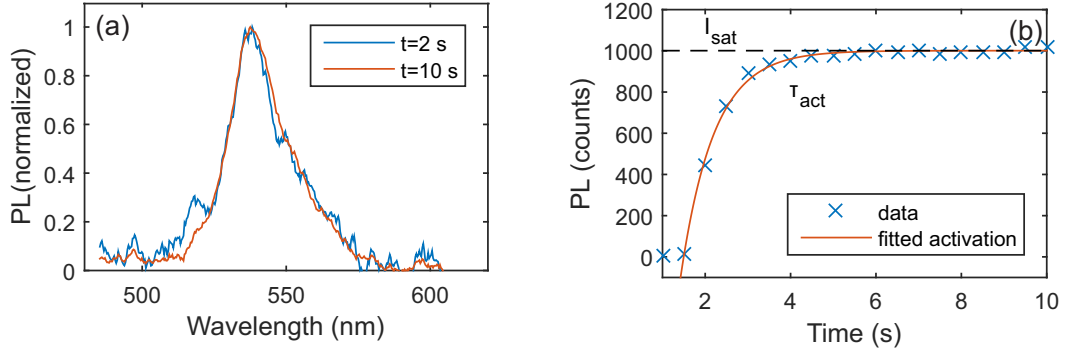


Figura 11: Activación de la PL máxima durante 10 s con sus espectros correspondientes. (a) Espectros normalizados de dos tiempos. (b) Evolución temporal de la PL máxima.

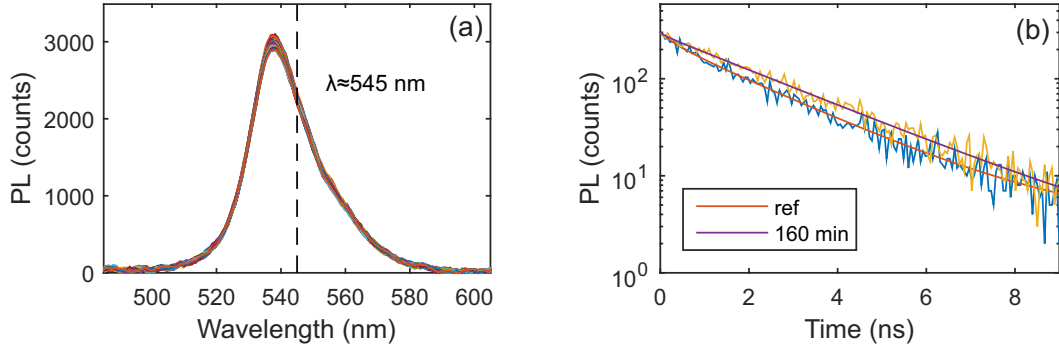


Figura 12: Ilustración de la medida de tiempo de decaimiento de la PL. (a) Parte del espectro considerada en la medida del tiempo de vida. (b) Variación temporal ajustado con una función mono-exponencial.

**Activación PL** En la figura 11 vemos la dinámica de activación de la PL, que corresponde al comportamiento observado comúnmente en presencia de  $O_2$  [11, 26]. En la figura 11a se justifica que las dinámicas se pueden describir considerando sólo el pico principal, viendo que no hay cambio espectral en este pico. Dicha activación en la emisión principal se puede aproximar de nuevo como una activación exponencial con un límite que se puede describir de manera cualitativa mediante

$$I(t) = I_{sat} \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau_a}})$$

donde  $I_{sat}$  representa la intensidad máxima y  $\tau_a$  el tiempo característico de activación (figura 11b).

**Tiempo de vida** Otro parámetro importante para conocer el origen de la PL es el tiempo de vida de la emisión. De esta variable se espera poder asociar cambios del tiempo de descenso con distintos procesos de recombinación [26]. Despreciamos en un primer análisis el modelo sofisticado de la emisión mencionado en la introducción para describir

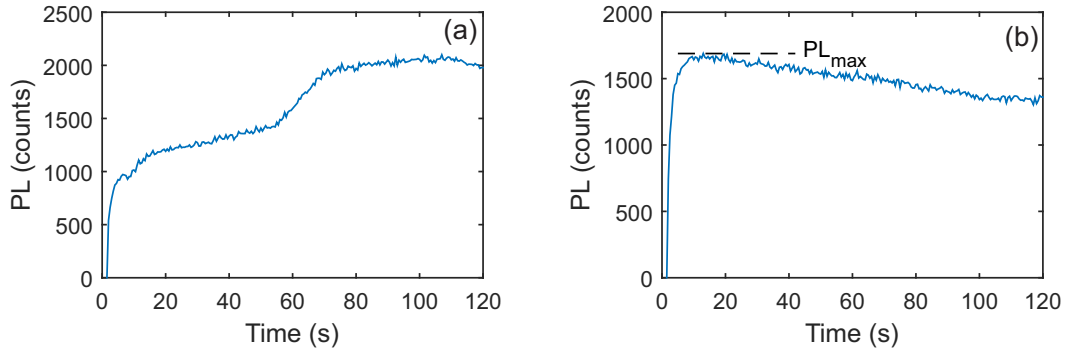


Figura 13: Distintos tipos de activación del máximo de PL de los espectros observados bajo tratamiento con bromo. (a) Primera activación con llegada de bromo y bajo iluminación. (b) Activación repetitiva durante el proceso después de la llegada de bromo

el descenso con caídas exponenciales de la forma

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Vemos que las medidas presentadas muestran un comportamiento que se ajusta bien a un decaimiento monoexponencial (figura 12b).

**Dinámica PL** En la serie de activaciones presentadas se muestran dos tipos de evoluciones representadas en figura 13. Mientras que en la primera medida después de la inyección de bromo se muestra la dinámica dada en figura 13a, a partir de la segunda medida se muestra una característica de activación rápida y después un decaimiento lento (figura 13b). Veremos más adelante que dicha característica se mejora constantemente durante 120 min. La primera activación se puede asociar a estructuras fuera de equilibrio y por lo tanto se observa inestable.

**Comparación de los parámetros de activación** En la figura 14 se puede apreciar que un tratamiento con bromo aumenta la PL en un 210 % en el cristal analizado. En general, las activaciones tienen una forma de activación exponencial seguida por una ligera bajada. En la primera medida después de la inyección de bromo se puede observar una activación inmediata bajo iluminación representada en la figura 13a. El aumento de 100 % se mostró bajo la influencia de bromo y de iluminación. Se nota que no es una activación estable, viendo que empieza a disminuir a partir de 100 s y que después del periodo de recuperación de 10 min bajó a un nivel inferior. Las siguientes activaciones tienen la forma dada en figura 13b, con una subida de PL rápida y luego una bajada lenta. Después de cada intervalo de recuperación, se muestra la misma característica con una intensidad máxima

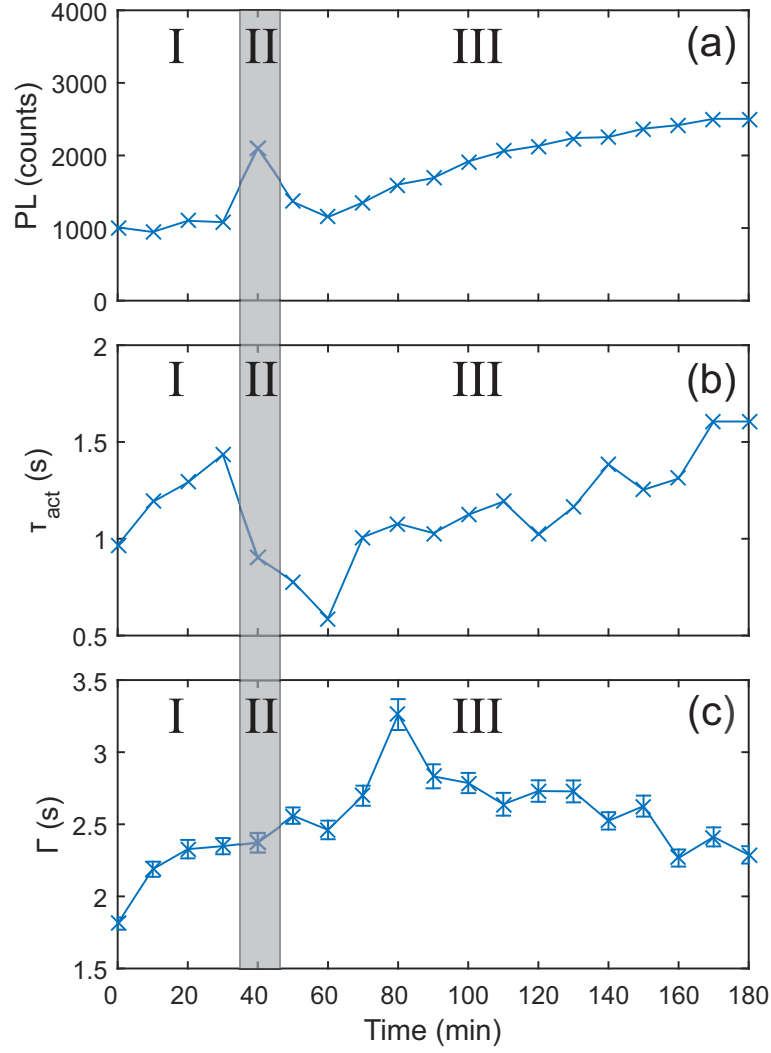


Figura 14: Representación de (a) la intensidad máxima  $PL_{max}$  y (b) el tiempo de activación  $\tau_a$  extraído de los ajustes representados en figura 11 y (c) el coeficiente de descenso  $\Gamma$  de la característica temporal de PL. Las distintas regiones corresponden a I antes de exponer al bromo II durante la exposición a bromo y III tras la retirada del bromo

superior. Este aumento se realiza continuamente durante un tiempo de  $\approx 120$  min. Esta activación durante dos horas se puede asociar a una redistribución lenta de los halógenos incorporados a la red cristalina tras la exposición al vapor de bromo hasta llegar a una distribución homogénea. Este proceso se puede explicar con la existencia inicial de un gradiente en la concentración de bromo en los cristales que se equilibra con el tiempo. Dicha difusión puede ser reforzada por el equilibrio de las cargas.

Considerando el tiempo de activación y el tiempo de vida de la emisión, vemos que no siguen una tendencia unidireccional, lo que significa que varios procesos están ocurriendo al mismo tiempo. Una activación más lenta se puede asociar a más estados de trampas que tienen que desactivarse. De la misma manera, según el modelo de tiempo de vida

presentado en la figura 3, un aumento en el número de estados de trampas puede explicar el hecho de que el coeficiente de tiempo de vida  $\Gamma$  más grande. Por lo tanto, esperaríamos la misma dinámica en la activación que en el tiempo de vida. Al contrario, el tiempo de vida muestra un aumento seguido por una bajada que no concuerdan con las proposiciones realizadas. De tal forma, no se puede formular una interpretación fundada sobre un único mecanismo dominante en la penetración del bromo. Como el bromo puede tener simultáneamente efectos positivos llenando estados de trampas, o negativos, creando nuevas trampas como halógenos intersticiales, es difícil describir este proceso de llegada en desequilibrio. Sin embargo, se puede constatar que el tiempo de activación y de vida no siguen la misma dinámica y, por ello, dependen de distintos parámetros. Como se muestran bajadas y aumentos en las características, existen al menos dos efectos que compiten y que afectan a dichas magnitudes.

De todas formas, los cambios observados en  $\Gamma$  en la figura 14 son pequeños y es posible que sean causados por fluctuaciones naturales en el parámetro e incertidumbres en el proceso de medida. Sin embargo, un cambio de la estructura de defectos debería cambiar el tiempo de vida.

La medida presentada no es la medida que muestra los cambios más fuertes, pero sí es una medida representativa que muestra un comportamiento de estabilización. Otra medida observada mostró un aumento inmediato de  $\approx 800\%$  (véase figura A.2) que no se mantenía durante un tiempo de recuperación de 10 min, y por lo cual se notaban efectos de degradación en las imágenes grabadas durante la medida. Siendo el bromo un vapor muy agresivo en corrosión, es importante controlar la cantidad de bromo y su tiempo de presencia (en el ambiente de las estructuras. Aún así, esta medida muestra que existe un potencial grande en el tratamiento con vapor de halógenos.

La serie de medidas presentada nos permite demostrar que el bromo en baja concentración está penetrando lentamente en los cristales, lo que conlleva distintos efectos ocurriendo en la activación. Sin embargo, estas medidas no pueden aclarar el origen de dichos efectos de activación. Es por ello que como continuación de este trabajo se aplicaran distintos enfoques para obtener una imagen más completa.

#### **4.2.2. Redistribución espacial de la activación**

Con los vídeos grabados a partir de las imágenes de intensidad se puede extraer un coeficiente de activación en cada punto del cristal. En la figura 15a vemos una activación inicial en ausencia de bromo repartida de manera heterogénea y que tarda más en algunas

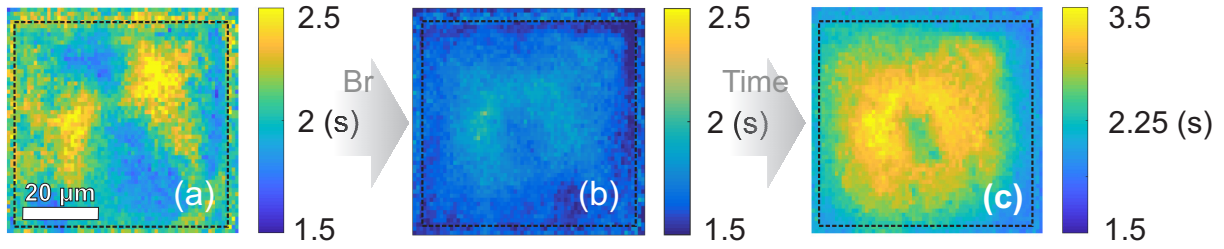


Figura 15: Mapas del tiempo de activación a distintos tiempos de medida. Extraídos de los de vídeos de intensidad grabados. Mapas correspondientes a (a) antes de la llegada del bromo (b) 40 min después de la llegada de bromo (c) 140 min después de la llegada de bromo

zonas del borde de la estructura, lo que significa que en el borde existe, en general, una emisión más elevada de PL y por lo tanto se encuentran menos defectos en esta zona. Con la llegada de bromo se disminuye y homogeniza el tiempo de activación (notense las distintas escalas en cada imagen). En particular se observa una activación ligeramente más corta en el borde de la estructura. Comparando la figura 15c con la figura 15b se constata que dicha homogeneización no es estable sino que cambia hacia una activación más lenta en el centro de los cubos. Se aprecia que no vuelve a la distribución inicial de tiempo de activación. Ya que se espera que la activación dependa de aniones penetrando en la estructura que son empujadas por un campo eléctrico por una carga superficial negativa en la superficie de los cristales (??, una activación más lenta en el centro se puede asociar a un efecto de atenuación de este campo. Alternativamente, existe una fuerza temporal (figura 15b) que refuerza el campo eléctrico. Especifiquemos en la discusión un posible parámetro para este fenómeno.

#### 4.2.3. Análisis espacial

Debido a su origen orgánico-inorgánico y a su fabricación por procesamiento en solución, las perovskitas examinadas son estructuras bastante heterogéneas. Esto resulta en una emisión espacialmente heterogénea en su pico de emisión. Con un microscopio confocal obtenemos una imagen detallada del espectro de emisión en las distintas partes de un cristal. En la figura 16a y figura 16d se representan las longitudes de onda  $\lambda_c$  de emisión en cada punto de los dos cristales distintos. Estos dos cristales representan una distribución heterogénea con regiones emitiendo más al azul. Además, la figura 16a muestra una zona de residuos en el entorno del cubo.

Como consecuencia de la actuación con bromo, se obtienen cristales con una emisión mucho más homogénea hacia el valor esperado de 537 nm. Dentro de los cristales



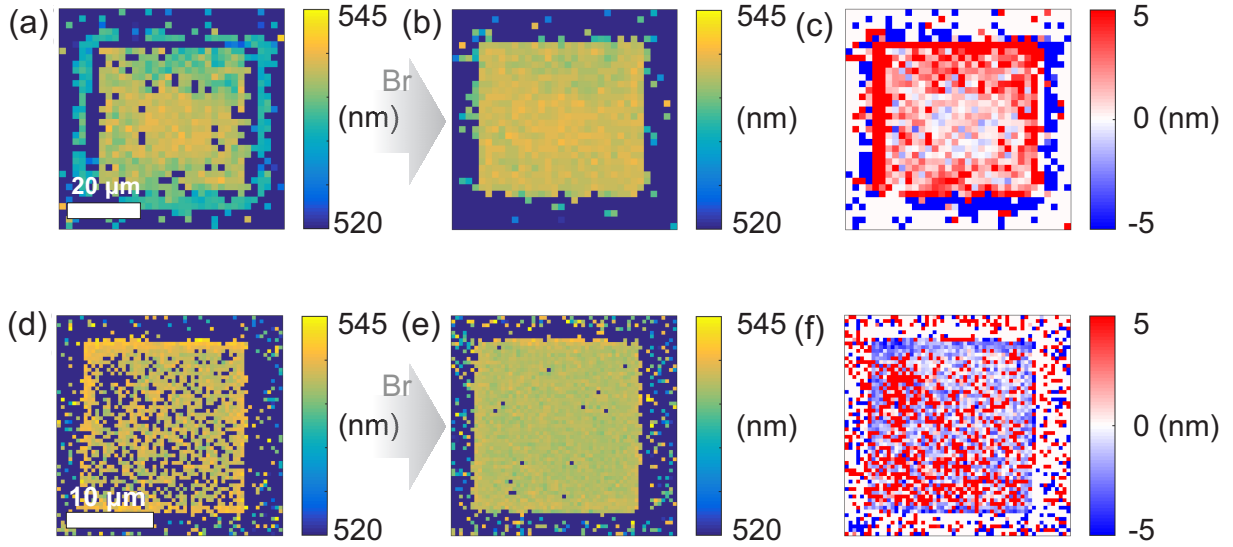


Figura 16: Representación de la longitud de onda en nm de la emisión en cada punto medido con LSCM en dos cubos distintos medidos en condiciones distintas. (a) y (d) emisión inicial en ambiente de aire. (b) y (e) emisión tras tratamiento con bromo. (c) y (f) diferencia  $\delta\lambda$  entre las emisiones sin y con bromo.

se homogeneizan los espectros, mientras que la emisión de los (residuos en la figura 16b migra hacia el cristal en favor de una emisión mejor dentro del mismo. En la figura 16c y figura 16f se pueden apreciar cambios espectrales que son más intensos en zonas que mostraban una emisión más defectuosa anteriormente. El segundo cristal muestra una emisión mejor en el borde, que está equilibrada con el centro bajo actuación del bromo. Para resumir, el bromo tiene un efecto homogeneizador en las estructuras examinadas, efecto más incipiente cuanto menos homogéneos sean los cristales.

### 4.3. Estudios bajo flujo de aire

Los resultados obtenidos en los apartados anteriores no muestran tendencias claras en las medidas de tiempo de vida ni en el tiempo de activación. Por lo tanto, hemos modificado el montaje cambiando el flujo de bromo por una llegada más intensa pero controlada y limitada en el tiempo mediante un flujo de aire seco que arrastra un vapor de bromo. Así, las muestras se encuentran en un ambiente de alta concentración de bromo durante max. 80 s y se observa un aumento fuerte de la PL sin efectos considerables de degradación. Al pasar este tiempo de actuación, hemos observado una degradación fuerte en los cristales. En la figura 17a se muestra la evolución de la PL de un monocristal expuesto a un flujo de aire seco, aire con bromo y aire de nuevo mostrando un aumento de 480 % en la emisión total. Como se discutió anteriormente, esta activación no está repartida de manera

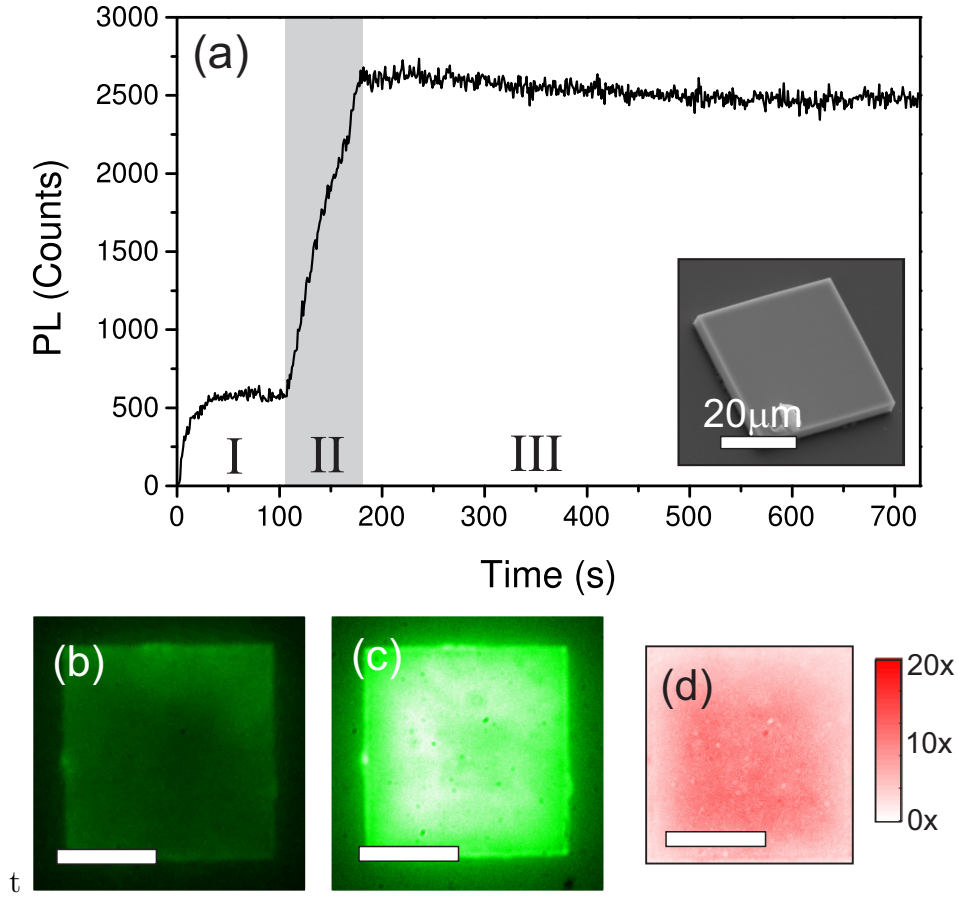


Figura 17: Evolución temporal de PL bajo un flujo de bromo en un cristal aislado. (a) Dinámica temporal de PL en I: flujo de aire seco, II: flujo de aire seco mezclado con vapor de bromo y III: flujo de aire seco para quitar remanentes de bromo. La imagen de SEM muestra el cristal estudiado. (b) Imagen de PL después de activación en aire seco. (c) Imagen de PL después de mejora bajo vapor de bromo. (d) Mapa de aumento relativo de PL tras tratamiento con vapor de bromo (resta de (c)-(d))

homogénea, sino que se hace más fuerte en regiones de baja emisión inicial (figura 17c-d). La evolución presentada se reproduce en todo los cristales estudiados, aunque el aumento relativo varía entre los cristales según su emisión y su tamaño. Para entender el origen de los aumentos, aplicamos los métodos de medida usados anteriormente.

**Dinámica espacial de activación** El proceso de activación se ha monitorizado con series de imágenes de PL. Para entender el mecanismo de penetración del bromo en los cristales, observamos la evolución temporal de PL en cada punto de los cristales. Se puede constatar que la PL en un punto permanece aproximadamente constante hasta la llegada del bromo en este punto ( $t_0$ ) y empieza a subir de forma exponencial (figura 18b). En

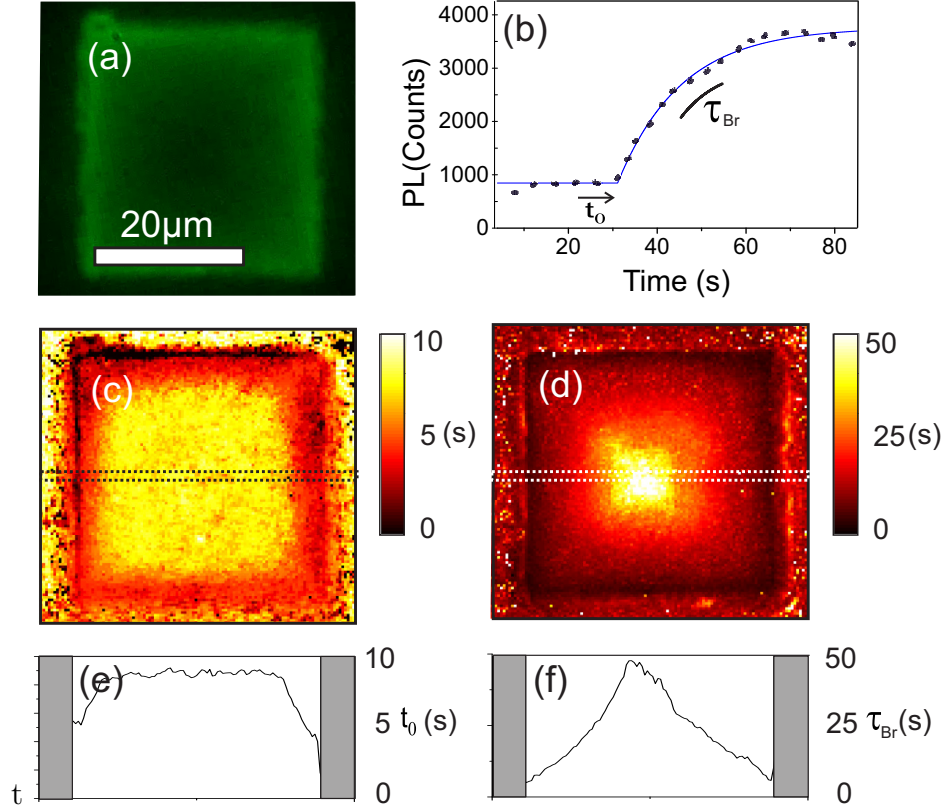


Figura 18: Características de activación con bromo obtenido a partir de videos de PL. (a) Imagen de PL de un cristal activado antes de actuación de bromo. (b) Extracción de intensidad de PL en un punto monitorizado durante 85s con ajuste de  $PL(t) = PL_0 + \theta(t - t_0) \cdot a(1 - e^{-t/\tau_{Br}})$ . (c) Mapa del tiempo de inicio de activación  $t_0$  en cada punto. (d) Mapa de la duración de la activación  $\tau$  (e) Perfil de (c). (f) Perfil de (d) en la región indicada con un rectángulo punteado.

general, la evolución se puede describir mediante la expresión

$$PL(t) = PL_0 + \theta(t - t_0) \cdot PL_{max}(1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau_{Br}}}),$$

donde  $\theta$  es la función de Heaviside.  $PL_0$  describe la emisión inicial,  $PL_{max}$  la PL máxima  $t_0$  el tiempo de la primera llegada del bromo y  $\tau_{Br}$  el tiempo característico de activación.

En la figura 18c y figura 18e se ve que el tiempo de llegada del bromo es menor en los bordes que en el centro del cristal, lo que indica que el efecto es volumétrico y no sólo superficial. Asimismo, la figura 18d y figura 18f muestran que la activación se hace más lenta a medida que nos acercamos al centro del cristal. De nuevo, esto coincide con una activación del volumen, donde la activación cerca del centro del cristal es más lenta debido a que el bromo tarda más tiempo en llegar. El hecho de que la activación sea más lenta que la primera llegada de bromo se puede justificar con una concentración menor del bromo llegando al centro del cristal por difusión dentro de un sólido.

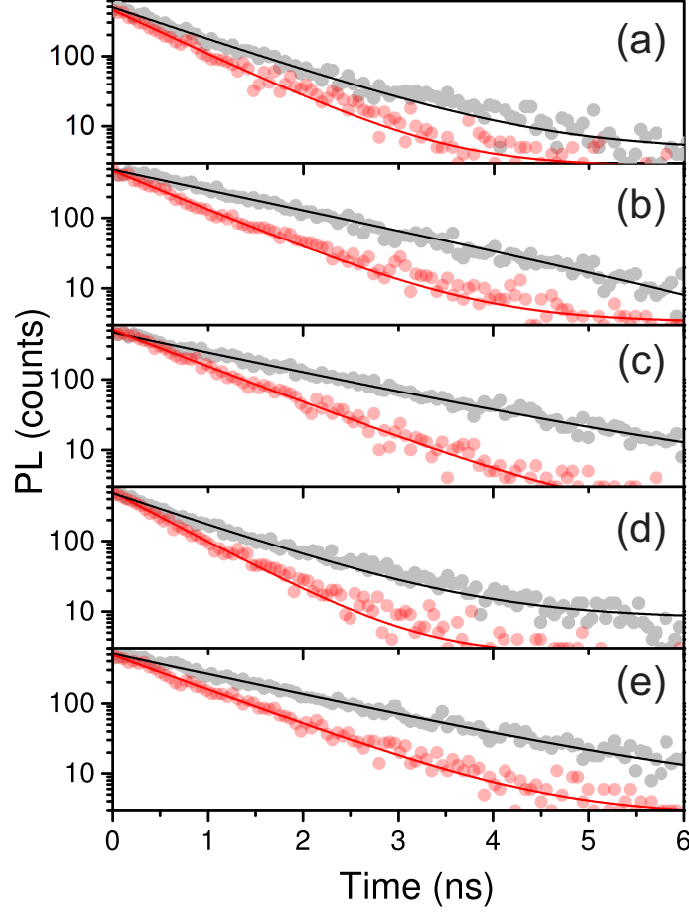


Figura 19: Cambios del tiempo de vida en varios cristales (a-e) antes de la introducción de bromo(negro) y directamente después de la mejora(rojo).

**Tiempo de vida** En esta configuración experimental se observa un cambio en el tiempo de vida de PL en todas las muestras analizadas (figura 19). Los aumentos relativos y los tiempos de vida ajustados a una monoexponencial vienen dados en el cuadro A.2 De todas formas, en este caso también podemos descartar un origen en un cambio del tipo de emisión, siendo los espectros normalizados antes y después de la mejora de bromo casi idénticos (figura 20a). Observar la estabilidad del tiempo de vida resulta orientador para aclarar el probable origen de este cambio. En la figura 20b se aprecia que el tiempo de vida se hace más corto justamente después del tratamiento con bromo, pero vuelve a alargarse después de 24 horas, mientras que la PL se mantiene a una intensidad alta ( $\approx 90\%$ ). Esto sugiere que el cambio de tiempo de vida no sólo está asociado a las constantes de decaimiento radiativa o no radiativa, sino también está afectado por factores que no dependen de los caminos de decaimiento posibles. Examinando el modelo propuesto en la figura 3 del apartado 2.1 se puede notar que un aumento en la densidad de huecos presentes aún en ausencia de iluminación afectaría la dinamica de recombinación. Además, el número

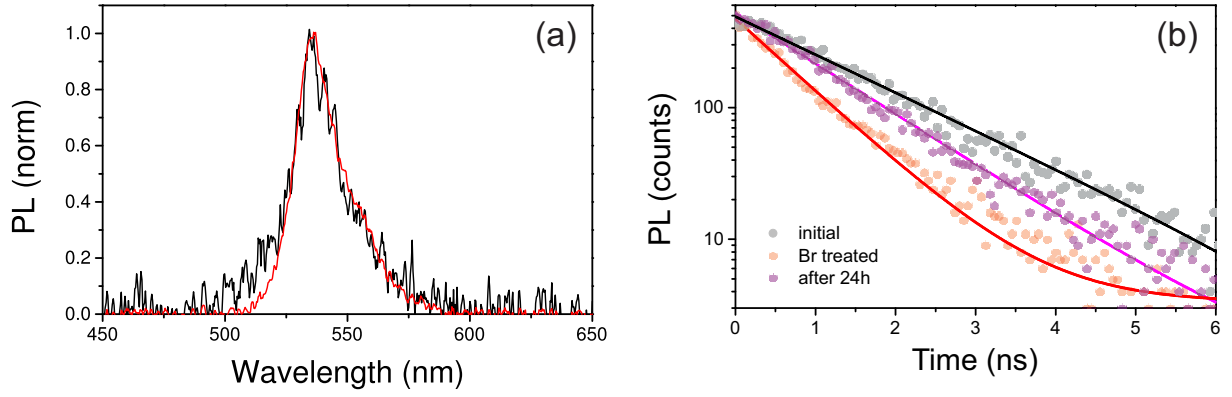


Figura 20: Evolución de tiempo de vida en un cristal bajo el tratamiento con bromo. (a) Espectros normalizadas antes y después de la actuación de bromo. (b) tiempos de vida a distintos instantes antes y después de la actuación del bromo.

de huecos se puede disminuir con el tiempo por efectos de descargas por intercambio de electrones con el medio ambiente. Sin embargo, se espera también un aumento del tiempo de vida debido a una disminución de la densidad de estados de trampa. Al no ser así se supone que el efecto de creación de huecos es dominante y por lo tanto disminuye el tiempo de vida total. Un mecanismo que sea posible justificar un aumento de huecos, lo se aclara en el apartado de discusión de este trabajo.

## 5. Discusión

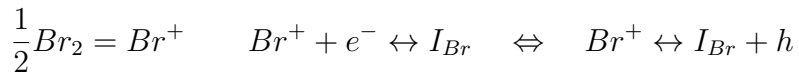
Siendo las perovskitas estructuras complejas cuyas propiedades ópticas pueden verse afectadas por procesos distintos y simultáneos, los mecanismos desarrollados y razonados en lo sucesivo se consideran como proposiciones que tienen que ser verificados por medidas futuras.

Los experimentos realizados en este trabajo demuestran consistentemente un fuerte aumento de la PL bajo tratamiento de monocristales de MAPbBr<sub>3</sub> con vapor de bromo. Hemos observado una activación volumétrica que sugiere una penetración del bromo dentro de los cristales. Bajo la influencia de bromo se constata una homogeneización espacial y espectral de la PL. Durante el proceso de penetración de bromo en la red se ha observado una reducción inestable del tiempo de activación bajo iluminación. En aquellos experimentos en los que la exposición fue más controlada (flujo de aire) vemos que aumenta la PL y se mantiene durante al menos 24h. Este aumento va acompañado de una caída en los tiempos de decaimiento de la PL que luego se recupera, al menos parcialmente. Estos dos hechos parecen ser contradictorios ya que, por lo general, se espera que al reducir vías no radiativas, el tiempo de vida debería aumentar.

Como ya hemos visto, la interpretación de los tiempos de vida no es trivial ya que depende de varios procesos que tienen lugar de forma simultánea en un semiconductor. Para entender los cambios observados hay que tener en cuenta qué procesos están teniendo lugar al exponer la muestra a bromo. Se ha demostrado que para el caso de MAPbI<sub>3</sub> la exposición al vapor del halógeno conlleva la creación de intersticiales y la aniquilación de vacantes [34]. Mientras que en un proceso se eliminan defectos, en el otro se crean. En ambos casos se crean huecos llevando el material a un dopaje tipo p, donde las ecuaciones de reacción con balance de carga vienen dadas por

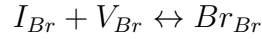


en el caso de aniquilación de vacantes y por



en el caso de creación de intersticiales, donde  $V_{Br}$ ,  $I_{Br}$  y  $Br_{Br}$  representan vacantes y intersticiales de bromo y bromo en red. Se puede que la desactivación de vacantes también

es realizable mediante intersticiales como estados intermedios, ya que



es otro proceso posible. En el caso de MAPbI<sub>3</sub>, el proceso de aniquilación de vacantes y la creación de intersticiales de  $I$  disminuye la PL por ser trampas superficiales. Por lo tanto, un tratamiento de halógenos conlleva un dopaje elevado de las perovskitas de la familia MAPbX<sub>3</sub>.

En cuanto del caso de MAPbBr<sub>3</sub>, un tratamiento con vapores de halógenos si puede llevar a una activación de PL por el hecho de que los vacantes de  $I_{Br}$  son trampas profundas [6] y consecuentemente una aniquilación de ellos mejora la PL. De acuerdo con el modelo propuesto en figura 3 la desactivación de trampas profundas prolonga el tiempo de vida, mientras que un aumento de la densidad de huecos conlleva una disminución de este. Como en ambos procesos se producen huecos y solamente en un proceso se disminuyen las vías no radiativas, la reducción de tiempo de vida puede dominar sobre el aumento por reducción de efectos de trampas profundas.

Según el modelo cinético del tiempo de vida, un tiempo corto en un cristal de emisión alta y por tanto de baja densidad de trampas profundas, requiere una abundancia de huecos en la estructura. Para un cristal con dopaje fuerte es probable que intercambie cargas con su entorno. Con este posible intercambio, que no afecta la intensidad de la PL, se explica el hecho de que el tiempo de vida se recupera parcialmente hacia un tiempo más largo, mientras que la PL se mantiene a un nivel alto.

En el caso de llegada lenta de bromo por difusión, hemos observado una reducción temporal del tiempo de foto-activación en el proceso de aumento de la PL durante la penetración del bromo. Como el proceso de activación inducida por iluminación está relacionado con la migración de intersticiales de halógeno [3], una activación más rápida se puede asociar a una presencia elevada de intersticiales. Siendo la PL todavía baja en este momento y por la ventilación del bromo la cantidad de halógenos en el cristal es fija, esta observación sugiere que un proceso dominante en la penetración lenta es la recombinación de vacantes con intersticiales. Por lo tanto, apoyamos con esta observación un proceso de activación mediante dos procesos consecutivos en el tiempo: 1. la incorporación de bromo como intersticiales, 2. la conversión de intersticiales en posiciones en red. Conformemente, tras el proceso de penetración, el número de intersticiales se reduce otra vez, motivando una activación más lenta con tendencia elevada en regiones alejadas del borde (figura 15c).

El mecanismo de mejora prepuesto mediante desactivación de trampas se satura con la desactivación de todas las trampas intersticiales presentes. Como se observa una homogeneización espacial de la PL tras el tratamiento de bromo, podemos suponer que la presencia de vacantes de bromo es el factor principal que impide una emisión fuerte de los cristales iniciales. Por encima, hemos comprobado que el mecanismo de mejora solo necesita bromo, ya que se muestra la misma activación de la PL en un ambiente de nitrógeno (figura A.3).

La homogeneización espectral es un fenómeno apreciable que se observó en este tratamiento. Sin embargo, los análisis realizados no han permitido aclarar el origen de esta desactivación en el espectro azul.

Con respecto a los métodos usados se ha demostrado que un tratamiento con vapor de halógenos permite obtener estructuras de alta emisión. Comparando los distintos métodos de tratamiento con vapor de bromo hemos hallado que conviene un tratamiento intenso limitado en el tiempo en vez de un tratamiento de baja concentración durante un intervalo de tiempo más prolongado. Esto favorece una penetración rápida empujada por el bromo ambiental antes de que efectos de degradación puedan perjudicar la muestra.



## 6. Conclusión

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio integral de la respuesta óptica de monocristales de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  en ausencia y en presencia de vapores de bromo. Para ello hemos combinado información sobre la distribución espacial y espectral de la PL con sus dinámicas correspondientes. En particular, se ha obtenido por primera vez la distribución espacial de la activación de la PL de los monocristales de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  en presencia de oxígeno. Opuesto a la mayoría de los trabajos que tratan sobre la degradación de perovskitas híbridas bajo un tratamiento con vapor de halógeno, hemos logrado usar esta herramienta para mejorar la emisión de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ . Para ello proponemos la aniquilación de vacantes y la creación de intersticiales de bromo como procesos responsables del incremento. Hemos identificado las vacantes de bromo como una fuente principal de decaimientos no radiativos cuya presencia heterogénea en los cristales se aniquila mediante la penetración de bromo. En resumen, presentamos con este trabajo no sólo un análisis de procesos relacionados con los defectos de halógenos, sino también proponemos una herramienta potente de post-fabricación para incrementar y homogeneizar la PL.

### 6.1. Trabajos futuros

Al ser las medidas en estructuras complejas como las perovskita híbridas un esfuerzo que necesita mucho tiempo y recursos, este trabajo sólo pretende ser un indicador para próximas estudios. Los resultados presentados en este trabajo dan una idea preliminar de los mecanismos relacionados con halógenos que ocurren en estructuras de  $\text{MAPbBr}_3$ , pero sería ideal llevar a cabo más investigaciones para profundizar en el mecanismo propuesto y concretar los resultados obtenidos. Se apreciaría el desarrollo de un algoritmo para poder ajustar el modelo cinético a los datos experimentales del tiempo de vida que ayudase a cuantificar los efectos observados. Un análisis de difracción de rayos X nos podría ofrecer información sobre los efectos de degradación acontecidos en las estructuras. Para aclarar la estabilidad de las mejoras obtenidas, una medida de permanencia puede completar el análisis. En el posible caso de que no se mantenga la mejora de la PL, un mecanismo para sellar y estabilizar los cristales se podría incluir. Medidas de rendimientos cuánticos (Quantum Yield) podrían precisar un aumento absoluto en la eficiencia de emisión obtenido por este tratamiento. El análisis de estructuras mixtas de distintos halógenos bajo un flujo de bromo queda por ser estudiado.

Finalmente, una generalización en estructuras de distintas dimensiones y utilizando

perovskitas de otros componentes de halógeno ayudaría a hacer accesible los efectos observados para otras las aplicaciones de este tipo de la perovskitas.

Los resultados de este trabajo se publicaran en un articulo científico que se encuentra aún en redacción a la fecha de entrega de esta memoria.

## Referencias

- [1] Abate ycol. «Supramolecular Halogen Bond Passivation of Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells». En: *Nano Lett.* 14 (2014), págs. 3247-3254.
- [2] Anaya ycol. «ABX3 Perovskites for Tandem Solar Cells». En: *Joule* 1 (2017), págs. 769-793.
- [3] Anaya ycol. «Origin of Light Induced Ion Migration in Organic Metal Halide Perovskites in the Presence of Oxygen». En: *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018), aceptado, paginas aún no publicados. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b01830.
- [4] De Angelis y Petrozza. «Clues from defect photochemistry». En: *Nat. Mat.* 17 (2018), págs. 383-384.
- [5] Ball y Petrozza. «Defects in perovskite-halides and their effects in solar cells». En: *Nat. Energy* (2016), pág. 16149.
- [6] Buin ycol. «Materials Processing Routes to Trap-Free Halide Perovskites». En: *Nano Lett.* 14 (2014), págs. 6281-6286.
- [7] Correa-Baena ycol. «Promises and challenges of perovskite solar cells». En: *Science* 358 (nov. de 2017), págs. 739-744.
- [8] Era ycol. «Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor(C6H5C2H4NH3)2PbI4». En: *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994), págs. 676-678.
- [9] Fang ycol. «Ultrahigh sensitivity of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals to environmental gases». En: *Sci. Adv.* 2 (2016), e1600534.
- [10] Galisteo-López, Li y Míguez. «Three-dimensional optical tomography and correlated elemental analysis of hybrid perovskite microstructures: an insight into defect-related lattice distortion and photoinduced ion migration». En: *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016), págs. 5227-5234.
- [11] Galisteo-López ycol. «Environmental effects on the photophysics of organic-inorganic halide perovskites». En: *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015), págs. 2200-2205.
- [12] Han ycol. «Facile Method to Reduce Surface Defects and Trap Densities in Perovskite Photovoltaics». En: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017), págs. 21292-21297.
- [13] Hong, Ishihara y Nurmikko. «Dielectric confinement effect on excitons in PbI4-based layered semiconductors». En: *Phys. Rev. B* 12 (1992), págs. 6961-6964.
- [14] Hutter ycol. «Charge Carriers in Planar and Meso-Structured Organic-Perovskites: Mobilities, Lifetimes and Concentrations of Trap States». En: *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015), págs. 3082-3090.
- [15] Kim, Cho y Lee. «Metal halide perovskite light emitters». En: *PNAS* - (2016).
- [16] Kim ycol. «Large tunable photoeffect on ion conduction in halide perovskites and implications for photodecomposition». En: *Nat. Mat.* (2018).
- [17] Kojima ycol. «Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells». En: *Naturforsch.* 131(17) (2009), págs. 6050-6051.
- [18] National Renewable Energy Laboratory. *Best Research-Cell Efficiencies*. 30 de oct. de 2017. URL: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> (visitado 26-02-2018).

- [19] Heng-Rui Liu ycol. «Origin of the Superior Conductivity of Perovskite Ba(Sr)SnO<sub>3</sub>». En: *Appl. Phys. Lett.* 102 (sep. de 2012).
- [20] Meggiolaro, Mosconi y De Angelis. «Mechanism of Reversible Trap Passivation by Molecular Oxygen in Lead-Halide Perovskites». En: *ACS Energy Lett.* 2 (2017), págs. 2794-2798.
- [21] Noel ycol. «Enhanced Photoluminescence and Solar Cell Performance via Lewis Base Passivation of Organic Inorganic Lead Halide Perovskites». En: *ACS Nano* 8 (2014), págs. 9815-9821.
- [22] de Quilettes ycol. «Photo-induced halide redistribution in organic-inorganic perovskite films». En: *Nat. Comm.* 7 (2016), pág. 11683.
- [23] Shewmon ycol. «Formation of Perovskite Heterostructures by Ion Exchange». En: *Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016), págs. 33272-33279.
- [24] Shi ycol. «Lead-Free Organic-Inorganic Hybrid Perovskites for Photovoltaic Applications: Recent Advances and Perspectives». En: *Adv. Mater.* 29 (2017), pág. 1605005.
- [25] Stewart ycol. «Approaching Bulk Carrier Dynamics in Organo-Halide Perovskite Nanocrystalline Films by Surface Passivation». En: *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016), págs. 1148-1153.
- [26] Stranks ycol. «Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge and Subgap States». En: *Phys. Rev. Applied* 2 (2014), pág. 034007.
- [27] Tian ycol. «Mechanistic insights into perovskite photoluminescence enhancement: light curing with oxygen can boost yield thousandfold». En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015), págs. 24978-24987.
- [28] Weber. «CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure». En: *Naturforsch.* 33 b (1978), págs. 1443-1445.
- [29] Wenger ycol. «Consolidation of the optoelectronic properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> perovskite single crystals». En: *Nano Comm.* 18 (2017), pág. 590.
- [30] Yuan y Huang. «Ion Migration in Organometal Trihalide Perovskite and its Impact on Photovoltaic Efficiency and Stability». En: *ACC Chem. Res.* 49 (2016), págs. 286-293.
- [31] Zhang ycol. «Controlling the Cavity and Structures of Two-Photon-Pumped Perovskite Microlasers». En: *Adv. Mater.* 28 (2016), págs. 4040-4046.
- [32] Zhao ycol. «Defect Passivation of Organic-Inorganic Hybrid Perovskites by Diammonium Iodide toward High-Performance Photovoltaic Devices». En: *ACS Energy Lett.* 1 (2016), págs. 757-763.
- [33] Zhen ycol. «Carbon nanotubes as an efficient hole collector for high voltage methylammonium lead bromide perovskite solar cells». En: *Nanoscale* 8 (2016), págs. 6352-6360.
- [34] Zohar ycol. «What IS the Mechanism of MAPbI<sub>3</sub> p-Doping by I<sub>2</sub>? Insights from Optoelectronic Properties». En: *ACS Energy Lett.* 2 (2017), págs. 2408-2414.

## A. Apéndice

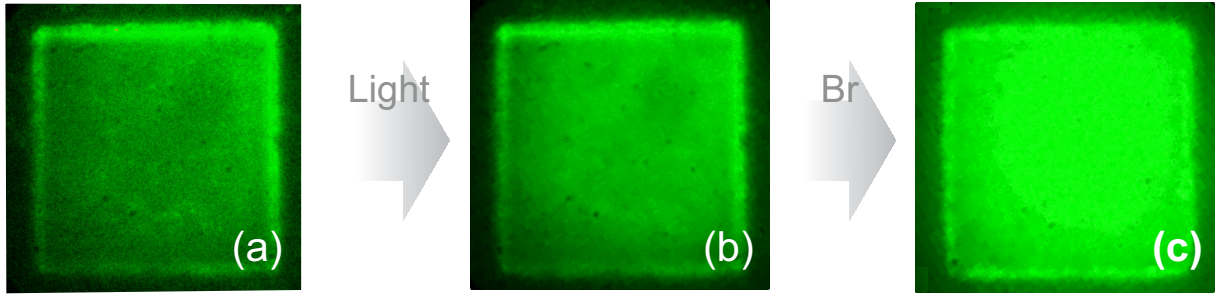


Figura A.1: Imágenes de PL tras (a) iluminación corta ( $< 1$  s), (b) iluminación saturada (120 s), (c) tratamiento con bromo e iluminación de saturación.

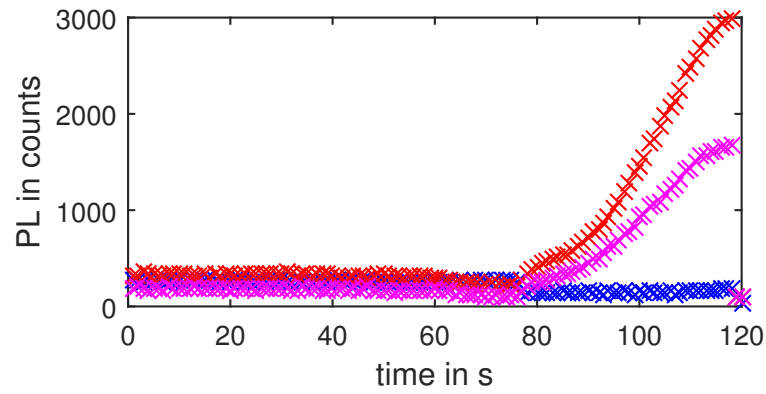


Figura A.2: Activación inmediata con aumento de  $\approx 800\%$  en la PL. En las mediadas siguientes, después de un tiempo de recuperación, la intensidad baja cada vez más hasta estabilizarse en el nivel inicial. En el vídeo se observan efectos de degradación (cambios en los bordes del cristal)

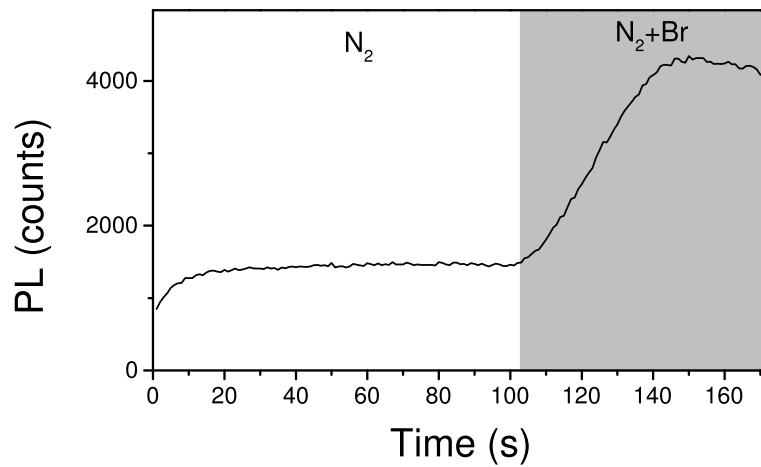


Figura A.3: Evolución temporal de PL en ambiente de  $N_2$  bajo un flujo de bromo en un cristal. Análogamente al ambiente de aire seco, un aumento fuerte de PL se observa tras la dotación al ambiente con bromo.

Cuadro A.2: Tiempos de vida característicos de distintos cristales antes y después del tratamiento con Bromo con el aumento de PL relativo(figura 19). El ratio medio del tiempo de vida es  $\tau_{Br}/\tau_0 = (61 \pm 8) \%$

Muestra	aumento de PL	$\tau_0$	$\tau_{Br}$
(a)	175 %	0,96 ns	0,7 ns
(b)	420 %	1,51 ns	0,79 ns
(c)	175 %	1,52 ns	0,84 ns
(d)	170 %	0,95 ns	0,61 ns
(e)	100 %	1,48 ns	0,87 ns